

A Partial Translation of JP-50-114409 A (Cited in EPO Search Report)

Date of Appln. : February 26, 1974  
No. of Appln. : S49-21902  
Applicant(s) : ASAHI GLASS CO., LTD.  
Inventor(s) : Kuniharu Matsumoto et al.  
Date of Laid-Open : September 8, 1975  
No. of Publn. : JP-50-114409 A  
Title of Invention : Honeycomb body for purifying an exhaust gas

Relevant passages indicated :

Page 2, lower right column, lines 8 to 17 :

Various examinations on the resistance against the thermal shock in view of the honeycomb structure were made by the inventors using a calculator. As a result, it was found that though the strength of the thermal stress is basically not related to the shape of gas flow-passages of the honeycomb body, it varies significantly depending on the shape of gas flow-passages (in other words, the shape of gas through-passages defined and formed by thin walls) in case that the cracks (slits) were formed around the honeycomb body in advance. Further, it was also found that the occurrence of the thermal strain is mostly relaxed when the gas flow-passages have triangular shapes.

Page 3, upper left column, line 14 to lower left column, line 7 :

The typical example of ceramic honeycomb of the present invention is described below with reference to Figs. 1 and 2. In these figures, 1 denotes a honeycomb body, 2s denote gas flow passages each having a triangular shape, 3s denote thin walls made of the material having zircon-cordierite composition, 4s denote cracks (slits) particularly preferable if they are formed in advance, 5 denotes an outer wall, and the arrow shows a gas flow direction.

The outer shape of the honeycomb body is not restricted to a circle, and it



may be an ellipse and a polygon. And the gas flow-passage may be the one formed by combining the passages alternately so as to be directed not to one way but to two ways.

The honeycomb body of the present invention may be manufactured by covering the plate-type carriers such as paper and the corrugated carriers with ceramic slurry including a bonding material, laminating these carriers alternately so as to form a honeycomb structure, and then sintering. However, this method has such disadvantages that the wall thickness is not uniform, flow-passages are made with difficulty to have triangular shapes and the manufacturing process is so complex. Therefore, an extrusion molding is preferable. The extrusion molding is conducted with the material that is prepared by mixing a ceramic powder containing, as the main components, zircon powder and cordierite powder to give a predetermined zircon-cordierite composition with appropriate plasticizer and/or a bonding material to be employed as necessary. In the extrusion, the material is flowed and transformed plastically. Further, soon after being passed through the predetermined mold, the material cures to be able to maintain the honeycomb structure. In this case, since the obtained honeycomb structure having triangular flow-passages is sintered in the last stage, ceramic powder may be compounded to have a zircon-cordierite composition as aimed by sintering. However, it is preferable to have components as small as possible other than zircon-cordierite as a ceramic component to obtain a low thermal expansion as aimed.





特 許 願  
(A)

昭和49年 2月26日

特許庁長官 斉藤 英雄 殿

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 50-114409

④ 公開日 昭50.(1975) 9. 8

② 特願昭 49-21902

② 出願日 昭49.(1974) 7. 26

審査請求 有 (全5頁)

1. 発明の名称

排ガス浄化用ヘニカム

2. 発明者

住所(居所) 神奈川県横浜市旭区中沢町93-21

氏名

松 元 昭 治 (ほか4名)

庁内整理番号 7305 4A

7161 41 6941 32

6518 4A

3. 特許出願人

住所(居所) 東京都千代田区丸の内二丁目

名称(氏名) (004) 旭硝子株式会社

代表者

山 下 秀 明

4. 代理人

住所 東京都港区芝西久保桜川町6番地5号

第二岡田ビル 電話(504)1894

氏名

弁護士(7179) 内 田 明

(ほか1名)

⑤ 日本分類

20(3)A/2

13(9)G/02

13(7)A/11

51 D5/

⑤ Int. Cl?

C04B 39/12

B32B 3/12

B01J 35/04

B01D 53/34

明 細 書

1. 発明の名称

排ガス浄化用ヘニカム

2. 特許請求の範囲

材質的にはジルコンを主成分としてコーシエライトを重量割合で10~30%含むジルコン-コーシエライト組成のもので、かつ熱膨張率が0.45%以下であり、構造的には薄層で区画形成された多数のガス流通路を有する一体型のものでかつ該ガス流通路の流通方向に垂直な面の形状は三角形として形成されたものであることを特徴とする排ガス浄化用セラミックスヘニカム

3. 発明の詳細な説明

本発明は自動車などによる排気ガスを浄化するために用いられるセラミックスヘニカムに関するものである。

内燃機関の排ガス中には一酸化炭素、炭化水素などの有害成分が含まれており、一般の工業

生産の排ガスとともに大気汚染の原因となっており、公害防止の観点からこれらの有害成分の有害化が必要であり、その一つとして触媒装置が最も有効なものと考えられている。

この内燃機関排ガス浄化用触媒では一般に粒状触媒と一方向又は二方向に多数のガス流通路が貫通するよう薄層で区画形成されたヘニカム状の一体型触媒のいずれかが実用的なものとして知られており、なかでも後者は排気ガスの圧損が小さいこと、振動下での耐摩耗性が高いこと、極度かつ小量使用しうることなどの利点をもち有価視されている。

一方これらの一体型のヘニカムはその構造上粒状物に比べて触媒層に対する抵抗性が十分でないため材質的に熱膨張率の小さい低膨張率のもので形成されねばならず、このことは必要な耐熱性の面で好ましくない欠点を有しているのが実状である。

本発明はこれらの欠点から、耐熱性と耐熱衝撃性に優れた一体型の触媒装置用ヘニカム

△を得ることを目的として総合的に検討研究した結果見出されたもので、その社会上、工業上の価値は多大である。

即ち本発明は、材質的にはジルコンを主成分としてコージェライトを重量割合で10～30多含むジルコン-コージェライト組成のもので、かつ熱膨張率が0.45多以下であり、構造的には薄壁で区画形成された多数のガス流通路を有する一体型のものでかつ該ガス流通路の配列方向に垂直な面の形状は三角形として構成されたものであることを特徴とする排ガス浄化用セラミックスヘニカムを要旨とするものである。

本発明におけるヘニカムは、従来知られている材質の適切な選択、組合せと従来知られている形状の適切な選択とこれらの両方を新規に組合せしめて、全体としてはこれまで実用的に何ら考慮され得なかつた構成としながら予想されない効果をもたらすことの獲得により実用的なものとして見出されたものである。

材質的にこれまでこの種セラミックスヘニカム

発明者らは膨張率即ち耐熱衝撃性の問題は何らかの手段で解決しようという確信のもとでまず材質的には融点の高いものとしてジルコンを優先検討の結果として選択した。

ジルコンを中心として、ジルコン単独或は前記したような他の材質との組み合わせについて検討研究したところ、本発明の対象とする如き用途には材質的にやはり熱膨張率が0.45多(1000℃、以下同じ)以下特には0.4多以下でなければならぬことが分り、これにはジルコンにコージェライトを10～30多(重量多、以下同じ)配合(即ちジルコン90～70多にコージェライト10～30多)したものが耐熱性も充分で前記用途になりうるが見出された。即ち、コージェライトが30多以上になると耐熱性が低下し、また10多以下など膨張率が大きくなってしまうのである。

つぎにこの様な材質であつても実際にこれからヘニカムを形成し、耐熱衝撃性の試験をしてみると満足すべき結果を得ることができなかつ

特開 昭50-114409(2)

の組成として広く利用されているのは低膨張の材質としてのコージェライト( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ )であり、或はシリチウム・アルミニウムシリケート( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )或はムライト( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )であり、またアルミナ、マグネシウムシリケート、ジルコン、ジルコンカーバイドなども使用されうる例としては知られている。

これらの材質のなかで英米に耐熱性の点でシリチウム・アルミニウム・シリケートは、またコージェライト以外は膨張率が大きく本質的に熱衝撃の影響を受け得ないという点でそれぞれ自動車排ガス浄化用として不適で実用的には殆んど使用されていない。

また現在最も有用されているコージェライトにしても耐熱性の点で完全に保証されているのではなく、耐熱性という点からみれば融点以上の高温ガスが何らかの事故により発生した場合急速的に抵抗しえず破壊を招くことがある。この問題は材質の物理的性質からしてより融点の高いものの使用でしか解決しえないので、本

た。この点でこのジルコン-コージェライト組成は物理的性質では満足ながらも実用的ではないもののように考えられたが、これを構造的な面からの改良で補うことができないかについてさらに種々検討を加えた結果ガス流通路の形状が三角形のものとの組合せで解決しうることを可能としたものである。

発明者らによるヘニカムの構造上からの改善案に対する抵抗性の検討は計算機を駆使して種々行われ、熱応力の大小は一応ヘニカムのガス流通路の形状には関係がないが、ヘニカムの断面に垂直(スリット)を予め設けておいた場合にはヘニカムのガス流通路の形状(いかに言えば薄壁で区画形成されたガス流通路の形状)により著しく異なることそして熱応力の発生を緩和するのはガス流通路の形状が三角形のものであることが見出された。

この様な事実の発明からジルコン-コージェライトにおける耐熱衝撃性の問題は、ヘニカムの構造を流路三角形とすることにより解決され

るのではないかとの前提で種々試験したところ本発明の目的と効果が達成されたのである。

種々研究の結果この効果はヘニカムの周囲に予め亀裂を設けておかない場合にも確認され、実用的にはジルコン-コ-ジエライトの組成でかつ佛造的に形状が三角形であれば達成されることが見い出された。

これは実用的には予め亀裂を入れたヘニカムでなくても(勿論予め亀裂を形成しておくことは好ましい)使用において何らかの予め設けた亀裂に相応するようなひび割れがヘニカムに生じて目的の効果がもたらされるからであろうと考えられる。

本発明のセラミックスヘニカムの典型的な例を第1図及び第2図で説明すると、1はヘニカム、2は三角形のガス流通路、3はジルコン-コ-ジエライト組成からなる材質の薄壁、4は予め設けておく特好ましい亀裂(スリット)、5は外皮で、矢印はガスの流れる方向を示している。

形のヘニカム構造体は最後に完成されるため、セラミックス粉末としては焼成により目的のジルコン-コ-ジエライト組成を形成する原料調合とすることも出来るが目的とする低膨張のものを得るにセラミックス成分としてのジルコン-コ-ジエライト以外は可及的に少ないことが望ましい。

以下本発明をさらに具体的に説明する。

#### [本発明実施例]

合成コ-ジエライト粉末(200メッシュ以下)25重量部、ジルコン粉末(200メッシュ以下)75重量部、ポリステレン25重量部を少量の可塑剤、溶剤とともに混合し、流動性のセラミックススラリーを調整した。この調整スラリーを多数の断面三角形状のスリットを有する成形機の間を押し出しにより通過せしめ、得られた構造体を最高温度1400℃で焼成次の四角ヘニカムを得た。(第1図、第2図参照)

#### 実施例1

・直径(D): 50%

ここでヘニカムの外形は円に限りず角円でも或は適当な角形でも勿論よく、またガス流通路は一方向でなく二方向になるように流路を交互に組合せて形成したものであつてもよい。

本発明のヘニカムは、結合剤を含むセラミックススラリーを紙などの板状担体及び成形化した担体に被覆し、これらを互いにヘニカム状構造を形成するように積層し、焼結することによつて製造することも出来るが、この方法は壁の厚さが不均一、流路形状を三角形にすることの困難さ、工程が複雑などで不利であるため、押し出し成形で製造するのが望ましい。押し出し成形は所定のジルコン-コ-ジエライト組成をもたらずジルコン粉末とコ-ジエライト粉末とを主成分とするセラミックス粉末を必要に応じて加える適当な可塑剤や結合剤などとともに混合して押し出される母流を焼成し可及的に変形し、所定の壁を通過後は可及的に速く硬化してヘニカム状構造を維持しうるようになつた材料から行うことができる。この場合、得られた流路三角

・薄壁の厚み: 0.25%

・ガス流通路を形成する三角形の一辺の長さ: 3.08%

・耐火性 1400℃

・熱膨張率(20-1000℃) 0.33%

・ヤング率  $1.55 \times 10^5 \text{ kg/cm}^2$

・ポアソン比 0.25

・中心EからE<sub>0</sub>離れた位置の温度分布が  $T(r) = -1.69 r^2 + 413 (^\circ\text{C})$  となる条件下で構造体に発生した最大引張応力( $r = 2.5 \text{ mm}$ ):  $110 \text{ kg/cm}^2$

実施例2 (実施例1のものの周囲に長さ  $\frac{6}{500} D$ 、長さ全長の厚を中心軸方向に等間隔で6ヶ所形成したもの)

・最大引張応力  $28 \text{ kg/cm}^2$

(その他の値は実施例1と同じ)

ついでこれらのヘニカムを高価振動試験(注)にかけた結果は次の通りであつた。

#### 結果

実施例1: 試験時間 24 hrs

特開 昭50-114409(4)

試験結果 ヘヤ-状亀裂2ヶ所  
あるが、剥離なし

実施例2：試験時間 24 hrs

試験結果 損傷全くなし

(注)

得られたセラミックスヘニカムを弾性部材  
を介して金剛管内筒にセットし、この保持装  
置を3000の圧力下にさし、ヘニカムの流  
路内に4000で5分、9000で5分(4000  
で9000になるまで5分)を1サイクル  
とする温度変化を与えるガスを連続的に流し  
た。

これらの結果から明らかにより正三角形  
の亀裂は、溝をいれることによつて発生する最大引  
張応力は非常に減少せしめることが可能であり、  
溝なしの場合でも外周より内方にクラックが  
発生しても溝をいれたと同じ効果が得られ、その  
クラックがさらに進展しにくい状態となつたこ  
とを示している。

実施例3

実施例1, 2においてジルコンとコーシエラ  
イトの配合割合を種々変えて同様の構造のヘニ  
カムを製造した。これらの耐熱性、熱膨張率、  
最大引張応力及び高温蠕動試験結果を示すと次  
の通りである。(尚、Aは実施例1に相当する  
溝のないもの、Bは実施例2に相当する溝のあ  
るものをそれぞれ示す)

耐熱性 <sup>*</sup>		熱膨張率	最大引張応力	高温蠕動試験結果	
(℃)		( $\mu\text{m}/\text{m}^{\circ}\text{C}$ )	( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	(試験時間 24 hrs)	
ジルコン 80%	A	1700℃以上	0.39	130	ヘアークラック3ヶ所あるも損傷無きなし
コーシエライト 20%					
"	B	1700℃以上	0.39	33	損傷全くなし
ジルコン 88%	A	1700℃以上	0.41	137	ヘアークラックも所あるも損傷無きなし
コーシエライト 15%					
"	B	1700℃以上	0.41	34	損傷全くなし
ジルコン 75%	B	1700℃以上	0.42	35	損傷全くなし
コーシエライト 20%					
ムライト 5%					

以上実施例1～3の結果を総合的に判断する

とジルコン70～85%、コーシエライト30  
～15%のものが最適である。

(各温度で5分間保持して、酸化変形しな  
い最高温度を示す。)

[比較例]

比較例1

同じ構造のものを種々のセラミックス粉末の  
組合せで製造したものの配合とそれらの耐熱性、  
熱膨張率、高温蠕動試験結果を次に示す。

		耐熱性 (℃)	熱膨張率 ( $\mu$ m/m℃1000℃)	高温蠕動試験結果 (試験時間 24 hrs)
ジルコン	95 多	1700℃以上	0.46	クラックが数ヶ所発生 一部のクラックは中心 まで達する。
コーシエライト	5 多			
ジルコン	65 多	1550℃	0.29	損傷全くなし
コーシエライト	35 多			
ジルコン	70 多	1700℃以上	0.51	クラックが数ヶ所発生 一部は深
ムライト	30 多			
ジルコン	70 多	1550℃	0.25	損傷全くなし
β-スポンジマン	30 多			
ムライト	80 多	1700℃以上	0.52	クラックが数ヶ所発生 一部は深
コーシエライト	20 多			
ムライト	80 多	1350℃	0.28	損傷全くなし
β-スポンジマン	20 多			

比較例2

実施例1と同じセラミックス粉末から同  
様の押出し法により厚さの厚みが約0.25mmで  
断面形状が正方形と正六角形のヘニカム構造体  
A(外形：円形、直径：50%)をこの構造体  
Aの周囲に実施例2と同様のスリットを形成し  
た構造体Bを得た。ただし、正方形、正六角形  
ともに実施例1, 2の正三角形のものと幾何学  
的長辺長を等しくするために正方形のガス流路  
の辺を1.8mm、正六角形については1.03mm  
とした。

これらの構造体の前記最大引張応力及び高温  
蠕動試験結果を示すと次の通りであつた。

最大引張応力		高温蠕動試験結果
(kg/cm <sup>2</sup> )		(24時間)
正方形 A	106	中心部に達するCrack1ヶ所 とヘヤ-クラックが1ヶ所発生 した。
正方形 B	79	溝部よりヘヤ-クラックが2ヶ 所発生した。
正六角形 A	150	数ヶ所のクラック発生し、一部 は脱落した。
正六角形 B	113	同上

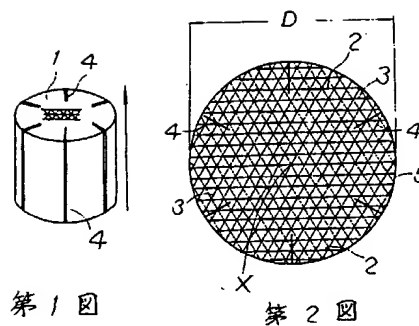


これらの結集は正方形、六角形のガス通路形状のヘニカムは、溝を入れても外周に生じる引張応力の緩和はそれほど期待できない。これはまた外周からクラックが発生した場合には、さらにそのクラックが伸展しうる可能性が高いことを感嘆している。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明ヘニカムの斜視的説明図、第2図は第1図を平面からみたやや拡大された説明図をそれぞれ示す。

図面にて、1はヘニカム、2は三角形のガス通路、3エポキシ樹脂組成物からなる材質の層、4は予め設けておく好ましいスリットをそれぞれ示している。



第1図

第2図

代理人 内 田 明  
代理人 萩 原 亮 一

#### 5. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
- (2) 図 面 1 通
- (3) 委 任 状 1 通

#### 6. 前記以外の発明者および代理人

##### (1) 発明者

住所 神奈川県横浜市保土谷区新井町 3 8 3 - 4 4  
氏名 加 藤 泰 三  
住所 神奈川県横浜市神奈川区栗田谷 6 2  
氏名 高 島 満 夫  
住所 神奈川県横浜市神奈川区三枚町 5 4 3  
氏名 森 下 智 弘  
住所 神奈川県横浜市旭区鶴ヶ峰 2 - 5 9 - 1  
氏名 武 田 隆 一 郎

##### (2) 代理人

住所 東京都港区芝西久保板川町 6 番地 5 号

第二岡田ビル

氏名 弁理士(7284) 萩 原 亮 一

